

## ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АКВАИОНОВ $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

А. С. Круглик<sup>1</sup>, Г. Е. Малашкевич<sup>2</sup>, В. А. Поводайло<sup>2\*</sup>,  
Б. В. Ронищенко<sup>1</sup>, В. А. Толкачев<sup>2</sup>, Д. Л. Яковлев<sup>2</sup>

УДК 535.372;535.34

<sup>1</sup> Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Институт физики НАН Беларуси,

220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: poved@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 4 февраля 2019)

Измерениями относительной интенсивности флуоресценции и времени жизни возбужденных состояний ионов  $Ce^{3+}$  в водном растворе нитрата церия при различных концентрациях оксида графена показано, что при оптическом возбуждении  $Ce^{3+}$  наблюдается статическое тушение флуоресценции оксидом графена. Измеренная штерн-вольмеровская константа ассоциации аквакомплексов церия с оксидом графена составляет 24.7 л/г, что значительно ниже констант для катионных красителей родаминов и катионов металлов и объясняется наличием отрицательных зарядов у взаимодействующих частиц.

**Ключевые слова:** нитрат церия, оксид графена, спектр поглощения, флуоресценция, тушение флуоресценции.

Measurements of the relative fluorescence intensity and the lifetime of the excited states of the  $Ce^{3+}$  ions in an aqueous solution of cerium nitrate at various graphene oxide concentrations have shown that under the optical excitation of  $Ce^{3+}$  static quenching of fluorescence by graphene oxide takes place. The Stern-Volmer association constant of aquacomplex cerium with graphene oxide is measured to be 24.7 L/g. This value is much lower than the constants for cationic dyes of rhodamines and metal cations and is explained by the presence of negative charges on the interacting particles.

**Keywords:** cerium nitrate, graphene oxide, absorption spectra, fluorescence, quenching of fluorescence.

**Введение.** Успехи в области нанотехнологий стимулируют поиск новых материалов и их применение. В настоящее время проводятся широкие исследования по взаимодействию углеродных наночастиц с органическими и неорганическими соединениями. В связи с этим водные растворы солей трехвалентного церия, не имеющие полос поглощения в ближней УФ области, представляют интерес для практических приложений. Их флуоресценция с квантовым выходом, достигающим единицы, используется для эталонирования спектрофлуориметров, а также выхода флуоресценции флуорофоров. Церий обычно пребывает в двух стабильных состояниях окисления +3 и +4 с конфигурациями  $[Xe]4f^1$  и  $[Xe]4f^0$ . Высокий восстановительный потенциал  $Ce(IV)$  делает его очень эффективным окислителем по сравнению с другими катионами [1]. По этой причине соли церия, особенно доступный аммоний-церий(IV) азотнокислый, нашли широкое применение в качестве одноэлектронных окислителей. В последнее время изучается использование церия в биологии и медицине:  $CeO_2$  как средство для внутриклеточной доставки лекарств [2] и как каркас для культивирования стволовых клеток *in vitro* [3]. Проводятся исследования с солями церия с целью термического разделения  $H_2O$  и  $CO_2$  для генерации топлива [4].

---

## FLUORESCENCE QUENCHING OF AQUAIONS $[Ce(H_2O)_n]^{3+}$ BY GRAPHENE OXIDE

A. S. Kruhlik<sup>1</sup>, G. E. Malashkevich<sup>2</sup>, V. A. Povedailo<sup>2\*</sup>, B. V. Ronishenko<sup>1</sup>, V. A. Tolkachev<sup>2</sup>,  
D. L. Yakovlev<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, 220072, Belarus; <sup>2</sup>B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,  
68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: poved@ifanbel.bas-net.by)

Оксид графена (ОГ) — многофункциональный материал: на поверхности его пластин и по краям расположены кислородсодержащие группы и ароматические циклы с конденсированными ядрами и  $\pi$ -сопряженной системой электронов. Наличие кислородсодержащих групп придает пластинам отрицательный заряд в растворе и обеспечивает диспергирование ОГ в воде и органических растворителях. Чаще всего исследуют взаимодействие ОГ, диспергированного в воде, с положительно заряженными частицами (ионами металлов, катионами органических соединений) [5, 6]. Для увеличения эффективности взаимодействия с отрицательно заряженными частицами поверхность пластины иногда пассивируют группами с положительным зарядом [7]. Это расширяет круг физико-химических механизмов взаимодействия различных веществ с углеродными наночастицами, исследования которых помогают раскрытию потенциала практического использования ОГ.

В настоящей работе исследованы закономерности влияния диспергированных в воде пластин ОГ на спектрально-люминесцентные свойства трехвалентного нитрата церия с целью выяснения природы их взаимодействия.

**Методика эксперимента.** ОГ синтезирован из графита по модифицированному методу Хаммерса [8]. Путем разбавления концентрированного коллоидного раствора пластин ОГ в воде получены требуемые концентрации. Различное количество ОГ смешивалось с раствором кристаллогидрата нитрата церия ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) марки ХЧ в концентрации  $7.8 \cdot 10^{-5}$  М. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Varian Cary 500, спектры возбуждения и испускания флуоресценции — на спектрометре Solar CM 2203. Кинетика флуоресценции измерялась на спектрофлуориметре Horiba Jobin Yvon.

Для измерения размера синтезированных частиц ОГ применен метод динамического рассеяния света (ДРС), в котором используется связь ДРС и скорости поступательного броуновского движения частиц с коэффициентом диффузии  $D$ . Гидродинамический размер  $d$  монодисперсных частиц рассчитан по уравнению Стокса—Эйнштейна

$$d = kT/3\pi\eta D, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $\eta$  — вязкость раствора;  $T$  — температура. При исследовании методом ДРС несферических частиц  $d$  — диаметр сферической частицы, которая имеет тот же коэффициент диффузии, что и частица ОГ.

Примененный метод получения ОГ дает смесь микропластин различных размеров. Для получения распределения частиц по размерам во взвеси продукта в водном растворе использована функция автокорреляции интенсивности рассеянного света.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведено распределение частиц по диаметрам, восстановленное из измерений интенсивности света, рассеянного под углом  $173^\circ$ . Максимум соответствует диаметру  $\sim 42$  нм, полуширина 22 нм.

На рис. 2 представлен полученный в УФ и видимой областях спектр поглощения ОГ, диспергированного в водном растворе. Наблюдаются максимум оптической плотности при  $\sim 200$  нм, который соответствует  $\pi-\pi^*$ -переходам C—C-связи ароматических колец, а также небольшой выступ при 300 нм, соответствующий  $n-\pi$ -переходам карбонильных C=O-связей, что согласуется с известными данными [8], указывающими на формирование ОГ. Поглощение оксидом графена света в видимом диапазоне

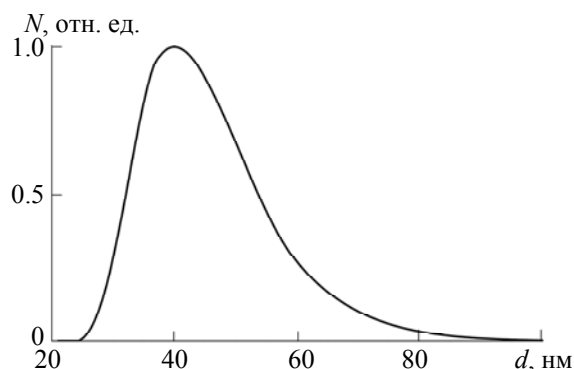


Рис. 1. Распределение частиц оксида графена по эффективным размерам

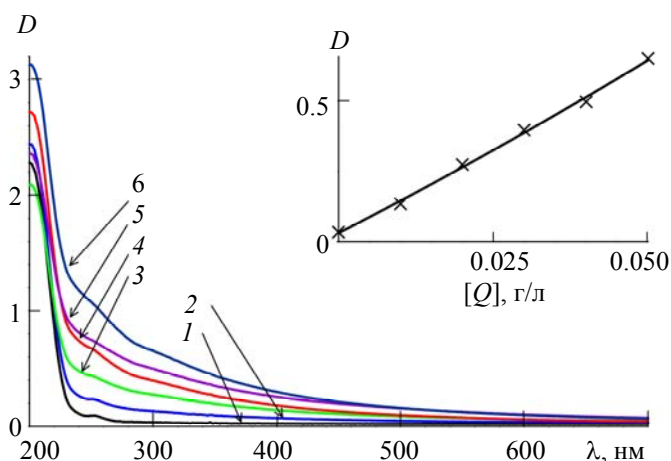


Рис. 2. Спектры поглощения оксида графена в коллоидном водном растворе при концентрациях оксида графена 0 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.04 (5) и 0.05 г/л (6), на вставке — зависимость оптической плотности раствора при  $\lambda = 300$  нм от концентрации оксида графена

спектра обусловлено электронными переходами в  $sp^2$ -С-кластерах, энергия которых снижается при увеличении их размеров [9]. На рис. 2 (вставка) показана зависимость изменения оптической плотности раствора ОГ от концентрации частиц. Ее линейность свидетельствует об отсутствии агрегации ОГ в этой области концентраций.

На рис. 3 представлены спектры поглощения, возбуждения и испускания флуоресценции раствора нитрата церия в воде. В спектре поглощения наблюдаются две полосы с максимумами  $\sim 300$  и  $\sim 252$  нм, экстинкция в максимуме последней полосы  $\sim 585$  л/моль  $\cdot$  см. Спектр возбуждения флуоресценции не совпадает со спектром поглощения, что указывает на зависимость квантового выхода флуоресценции от частоты возбуждающего излучения и может быть связано с фотоионизацией  $\text{Ce}^{3+}$  [10]. Максимум 252 нм в спектре поглощения  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  в воде смещается в длинноволновую область на 19 нм в буферном фосфатном растворе с рН 7.0, при этом существенно снижается экстинкция. Спектры флуоресценции нитрата церия не зависят от частоты возбуждающего излучения в пределах  $32200$ — $40300$   $\text{cm}^{-1}$  как в воде, так и в буферном растворе, совпадают по форме и представляют собой сплошную полосу от 310 до 430 нм (рис. 3). Аналогичные спектры флуоресценции наблюдаются для других солей церия ( $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$ ) в водных растворах [11]. Такое поведение обусловлено проявлением преимущественно ионной связи (с некоторым ковалентным характером) лантаноидных комплексов, которые могут легко подвергаться реакции лигандного обмена. Полученные результаты показывают, что для разных солей люминесценция обусловлена одной и той же формой аквакомплекса (акваиона)  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ , где вероятнее всего  $n = 9$  [12].

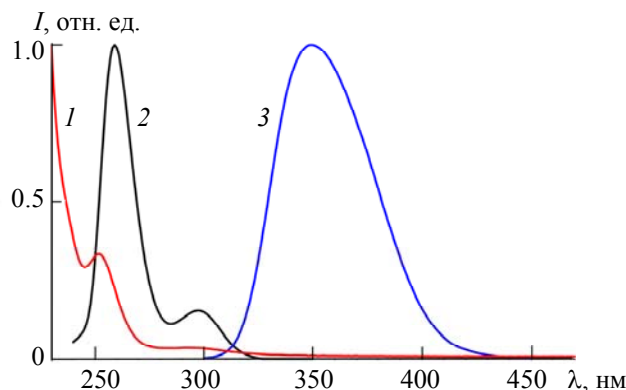


Рис. 3. Спектры поглощения (1), возбуждения флуоресценции при  $\lambda_{\text{рег}} = 370$  нм (2) и флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм (3) ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в водном растворе нитрата церия

Измеренная анизотропия по полосе флуоресценции нитрата церия в глицерине при  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм равна нулю, что указывает на существенную ориентационную деполяризацию, которая, по-видимому, обусловлена высокой симметрией излучателя.

На рис. 4 представлены спектры флуоресценции водных растворов нитрата церия при различных добавках ОГ. В силу большого перекрытия со спектрами поглощения эти спектры скорректированы на эффект перепоглощения [13]. Как видно, максимум спектра флуоресценции соли церия без добавки тушителя локализован вблизи 349 нм, а при увеличении концентрации ОГ наблюдается небольшое смещение максимума полосы до 351 нм.

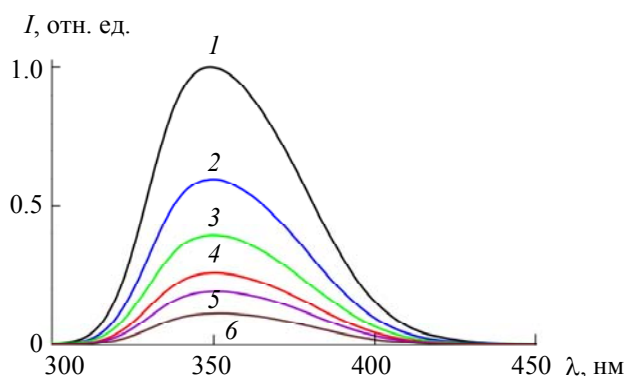


Рис. 4. Спектры флуоресценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в водном растворе нитрата церия при концентрациях оксида графена 0 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4), 0.04 (5) и 0.05 г/л (6)

Механизмами тушения флуоресценции нитрата церия оксидом графена могут быть динамическое, статическое тушение или оба. В случае статического тушения возбуждаются нефлуоресцирующие комплексы, включающие в себя ОГ и  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ . Время жизни возбужденных акваионов, не принимающих участия в комплексобразовании, не изменяется, и для чисто статического тушения выполняется соотношение  $\tau_0/\tau = 1$ , где  $\tau_0$  и  $\tau$  — времена жизни возбужденных состояний  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  в отсутствие и при наличии тушителя. С увеличением концентрации ОГ интенсивность флуоресценции падает из-за снижения концентрации свободных акваионов. Поэтому уменьшение интенсивности флуоресценции флуорофора с ростом концентрации ОГ из-за статического тушения описывается классическим уравнением Штерна—Фольмера:

$$I_0/I = 1 + K_s[Q], \quad (2)$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности флуоресценции в отсутствие и при наличии тушителя концентрации  $[Q]$ ;  $K_s$  — константа ассоциации комплекса.

В случае динамического тушения возбужденные молекулы флуорофора и тушитель контактируют после диффузии, в результате молекула флуорофора возвращается безызлучательно в основное состояние. Среднее время жизни возбужденного состояния флуорофора  $\tau$  в этом случае уменьшается с увеличением концентрации ОГ, а снижение интенсивности флуоресценции описывается уравнением Штерна—Фольмера вида

$$I_0/I = 1 + K_d[Q], \quad (3)$$

где  $K_d$  — динамическая константа тушения. Главная особенность чисто динамического тушения — пропорциональность уменьшения интенсивности и времени затухания флуоресценции:  $I_0/I = \tau_0/\tau$ . Поэтому для разграничения механизмов тушения чаще всего используют зависимость времени жизни возбужденного состояния флуорофора от концентрации тушителя.

На рис. 5 представлены зависимости относительных интенсивностей  $I_0/I$  и времен жизни  $\tau_0/\tau$  от концентрации ОГ. Ввиду малого смещения спектров флуоресценции с ростом концентрации ОГ в формулах (2) и (3) использованы интенсивности в максимумах полос флуоресценции, а не квантовые выходы. Среднее время жизни возбужденного состояния акваиона  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  без тушителя 33 нс, а при добавлении ОГ  $\tau \sim 37$  нс. Кривые затухания флуоресценции соли церия в пределах концентрации тушителя 0—0.05 г/л хорошо моделируются двухэкспоненциальной зависимостью с короткоживущей компонентой  $\sim 2.1$  нс и вышеприведенной длительной компонентой со статистическими весами 5.5 и 94.5 %, что может быть связано с наличием флуоресцирующих центров двух видов.

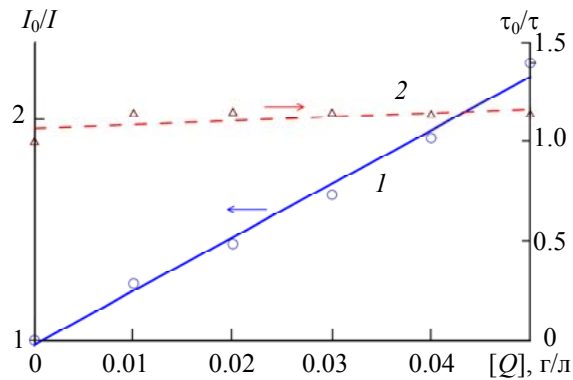


Рис. 5. Зависимость отношений интенсивностей ( $I$ ) и времен жизни возбужденных состояний ( $2$ )  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  от концентрации оксида графена  $[Q]$  в воде

Проверкой однородности излучающих центров служит метод [14, 15] определения частоты электронного перехода молекулы  $\nu_0$  по диффузным спектрам поглощения, возбуждения и испускания флуоресценции. Для определения положения частоты чисто электронного перехода по спектрам поглощения и возбуждения флуоресценции удобнее находить экстремум функции  $\varphi(\nu)$  с использованием выражения

$$\ln[\sigma_a(\nu)/\nu] - h\nu/2kT = \varphi_a(\nu), \quad (4)$$

а по спектру испускания, т. е. для перехода из возбужденных электронных состояний в основное:

$$\ln[I(\nu)/\nu^4] + h\nu/2kT = \varphi_e(\nu), \quad (5)$$

где  $\sigma_a(\nu)$  — сечение поглощения;  $I(\nu)$  — интенсивность флуоресценции из колебательно термализованных состояний;  $\nu$  — частота света;  $T$  — температура раствора;  $k$  — постоянная Больцмана.

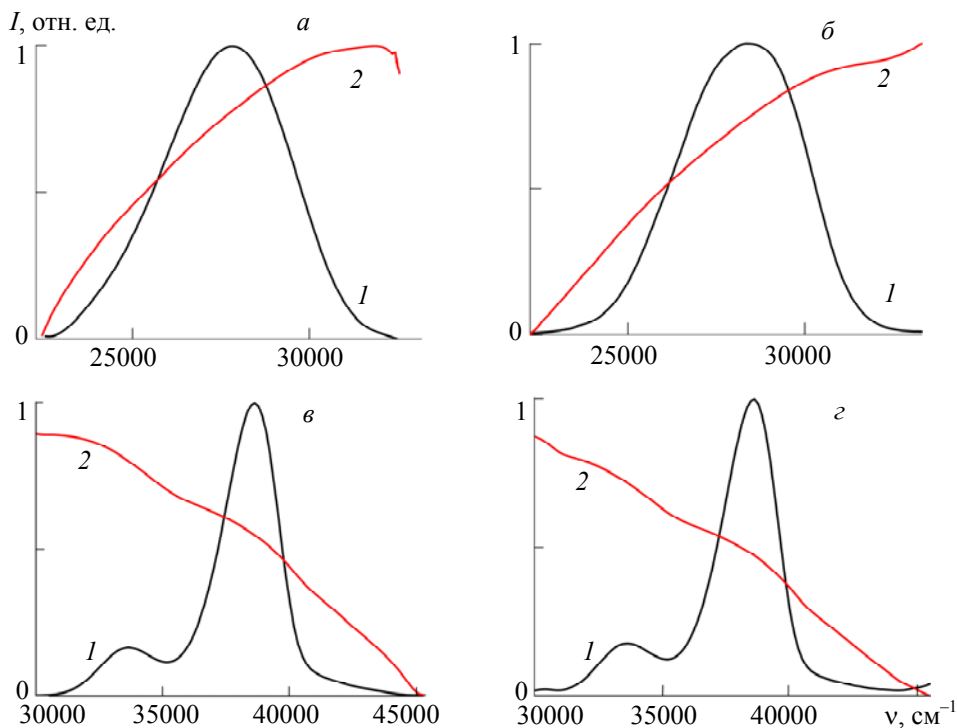


Рис. 6. Спектры ( $1$ ) флуоресценции ( $a, б$ ) и возбуждения флуоресценции ( $в, г$ ) ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в водном растворе нитрата церия в отсутствие ( $a, в$ ) и с добавлением оксида графена ( $б, г$ ) и соответствующие им  $\varphi_e(\nu)$ -функции ( $2$ )

Экстремумы функций  $\varphi_a(\nu)$  и  $\varphi_e(\nu)$  локализованы на частотах электронного перехода, т. е. при  $\nu = \nu_0$ . Из [15] следует, что при наличии в растворе изомеров, конформеров и других хромофоров с различающейся локализацией экстремумов наблюдаемый интегральный экстремум размывается или даже отсутствует. В нашем случае такие экстремумы отсутствуют в спектрах возбуждения. В спектрах флуоресценции водного раствора нитрата церия без ОГ он наблюдается вблизи  $32000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6, а) и представлен лишь плечом в этой же области при наличии ОГ (рис. 6, б). Полученный результат коррелирует с данными о неоднородности флуоресцирующих центров, полученными из анализа по  $\tau$ , и указывает на большую неоднородность поглощающих хромофоров.

Из рис. 5 следует, что в интервале концентраций ОГ 0—0.05 г/л процесс тушения флуоресценции статический по причине постоянной величины  $\tau_0/\tau$  и линейной зависимости  $I_0/I$  в изученном интервале концентраций. Из наклона аппроксимированной прямой  $I$  определена константа ассоциации  $K_s = 24.7 \text{ л/г}$ . Она значительно ниже констант для катионов как родаминовых красителей [6], так и металлов [5]. Полученный результат можно объяснить слабой адсорбцией отрицательно заряженной поверхностью ОГ акваионов  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  из-за образования вокруг последних внешней сферы, включающей в себя группы  $\text{NO}_3^-$ .

**Закключение.** Путем измерения зависимостей относительных интенсивностей флуоресценции и времен жизни возбужденных состояний  $\text{Ce}^{3+}$  в водном растворе нитрата церия от концентрации оксида графена показано, что при оптическом возбуждении соли наблюдается тушение флуоресценции, обусловленное образованием ассоциатов соли с оксидом графена. Константа ассоциации  $24.7 \text{ л/г}$  значительно ниже констант для катионных красителей родаминов и катионов металлов. Для увеличения эффективности взаимодействия углеродных наночастиц с органическими и неорганическими соединениями, вероятно, поверхности пластин следует пассивировать поверхностным зарядом, противоположным заряду поверхности изучаемого соединения.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18УКА-030).

- [1] V. Sridharan, J. C. Menendez. *Chem. Rev.*, **110** (2010) 3805—3849
- [2] C. Xu, Y. Lin, J. Wang, L. Wu, W. Wei, J. Ren, X. Qu. *Adv. Healthcare Mater.*, **2** (2013) 1591—1599
- [3] C. Mandoli, F. Pagliari, S. Pagliari, G. Forte, P. Di Nardo, S. Licoccia, E. Traversa. *Adv. Func. Mater.*, **20** (2010) 1617—1624
- [4] J. R. Scheffe, M. Welte, A. Steinfeld. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53** (2014) 2175—2182
- [5] Di-Yan Wang, Duan-Wei Wang, Hsin-An Chen, Tin-Reui Chen, Shao-Sian Li, Yun-Chieh Yeh, Tsung-Rong Kuo, Jiahn-Haur Liao, Yu-Ching Chang, Wei-Ting Chen, Shih-Hsiung Wu, Cho-Chun Hu, Chun-Wei Chen, Chia-Chun Chen. *Carbon*, **82** (2015) 24—30
- [6] В. А. Поведайло, А. П. Ступак, Д. А. Цыбульский, В. В. Шманай, Д. Л. Яковлев. *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 3 (2017) 434—442 [V. A. Povedailo, A. P. Stupak, D. A. Tsybulsky, V. V. Shmanai, D. L. Yakovlev. *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 452—459]
- [7] M. Megawati, C. K. Chua, Z. Sofer, K. Klimova, M. Pumera. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 15914—15923
- [8] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones. *Mater. Chem. Phys.*, **153** (2015) 209—220
- [9] Ф. Л. Стрюк, Н. С. Андрушина, Н. Д. Щербань, В. Г. Ильин, В. С. Ефанов, И. Б. Янчук, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко. *Теор. exper. химия*, **48** (2012) 1—10
- [10] G. E. Malashkevich, E. N. Poddenezhny, I. M. Melnichenko, A. A. Boiko. *J. Non-Cryst. Solids*, **188** (1995) 107—117
- [11] А. Г. Светашев, М. П. Цвирко. *Опт. и спектр.*, **56** (1984) 842—846
- [12] Н. Гринвуд, А. Эрншо. *Химия элементов*, пер. с англ., **2**, Москва, БИНОМ, Лаборатория знаний (2008)
- [13] S. Li, A. N. Aphale, I. G. Macwan, P. K. Patra, W. G. Gonzalez, J. Miksovka, R. M. Leblanc. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4** (2012) 7069—7075
- [14] В. А. Толкачев. *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 4 (2017) 648—654 [V. A. Tolkachev. *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 668—673]
- [15] В. А. Толкачев. *Докл. НАН Беларуси*, **61** (2017) 50—55